

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 3 日 (03.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/077317 A1

(51) 国際特許分類: C23C 14/34, 14/14, C22C 5/06, G11B 7/26, G09F 9/30, H05B 33/10, 33/14, 33/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02466

(22) 国際出願日: 2002 年 3 月 15 日 (15.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-76132 2001 年 3 月 16 日 (16.03.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 石福金属
興業株式会社 (ISHIFUKU METAL INDUSTRY CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒101-8654 東京都千代田区 内神田三
丁目 2 番 7 号 Tokyo (JP).

社 草加第一工場内研究部 Saitama (JP). 石井 信雄
(ISHII, Nobuo) [JP/JP]; 〒340-0002 埼玉県 草加市 青
柳 2 丁目 1 2 番 3 0 号 石福金属興業株式会社 草加
第一工場内研究部 Saitama (JP). 朝木 知美 (ASAKI, To-
moyoshi) [JP/JP]; 〒340-0002 埼玉県 草加市 青柳 2 丁
目 1 2 番 3 0 号 石福金属興業株式会社 草加第一工
場内研究部 Saitama (JP).

(74) 代理人: 小田島 平吉, 外(ODAJIMA, Heikichi et al.);
〒107-0052 東京都港区 赤坂 1 丁目 9 番 1 5 号 日本
自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 浩一
(HASEGAWA, Koichi) [JP/JP]; 〒340-0002 埼玉県 草加
市 青柳 2 丁目 1 2 番 3 0 号 石福金属興業株式会

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SPUTTERING TARGET MATERIAL

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット材

(57) Abstract: A sputtering target material which comprises an Ag alloy comprising Ag, a specific small amount of a metal component (A) selected from among In, Sn and Zn and a specific small amount of a metal component (B) selected from among Au, Pd and Pt and optionally a small amount of Cu. The sputtering target material has a high reflectance and also exhibits excellent resistance to sulfurization.

(57) 要約:

本発明は、A g に、特定少量の I n、S n および Z n から選ばれる金属成分 (A)、
特定少量の A u、P d、P t から選ばれる金属成分 (B)、及び場合により、少量の
C u を添加して合金化してなる A g 合金から構成された、高い反射率を有し且つ耐硫
化性に優れたスパッタリングターゲット材を提供する。

明細書

スパッタリングターゲット材

5 技術分野

本発明は、高い反射率を維持しながら、耐食性、特に耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性を向上させた薄膜形成用スパッタリングターゲット材、およびこのスパッタリングターゲット材を用いて形成された薄膜に関する。

背景技術

- 10 CD (Compact Disc)、DVD (Digital Versatile Disc) 等の光学記録媒体に使用されている反射膜や、反射型STN (Super Twist Nematic) 液晶表示装置、有機EL (Electro luminescence) 表示装置等の表示装置に使用されている光反射性導電膜には、一般に、AlやAl合金が使用されている。

- 上記の光学記録媒体や液晶表示装置、有機EL表示装置などの用途に使用される光反射性薄膜は、一般に、所望とする性質をもつスパッタリングターゲット材を作製し、そのスパッタリングターゲット材を使用してRF (高周波) スパッタリング法やDC (直流) スパッタリング法により成膜することにより製造されている。

- 20 上記の方法で製造されるAlやAl合金からなる薄膜は、ある程度の反射率を有しかつ電気抵抗が低く、しかも、表層に不動態皮膜を形成するため、空気中においても安定した耐食性を有するが、AlやAl合金からなる薄膜の反射率は、例えば波長が700nmの光の場合80%程度であり、高反射率が要求される用途に対しては十分に満足できるものではない。

- 25 そのため、高い反射率を有する薄膜が要求される、例えばCD-RやDVDに代表される光ディスク媒体には、スパッタリングターゲット材としてAlまたはAl合金に代わりに、AuやAgを使用して薄膜を形成することが提案されており、また、反射型STN液晶表示装置についても、薄膜材料として反射

率の高いA gを使用することが提案されている。

しかしながら、A uは高価であり、また、A gは、A lと比較して、耐食性、特に耐ハロゲン(C l等)性、耐酸化性、耐硫化性に問題がある。例えば、A gは、C lのようなハロゲン元素と反応すると、変色し反射率が低下し、また、
5 硫黄や酸素と反応すると、A gの硫化物や酸化物を生成して黒色化し反射率が低下する。

そのため、例えば、特開平7-3363号公報には、A gに少量のM gを添加して合金化することにより、また、特開2000-109943号公報には、A gに少量のP dを添加して合金化することにより、A gの耐食性(耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性)を向上させることが提案されている。さらに、特
10 開平3-156753号公報には、A gにA uを0.5~50at%含有せしめることにより、記録感度及びC/N比を向上させたA g A u合金が開示されている。

しかしながら、これらのA g合金化によっても、A gの十分な耐食性が得られず、あるいは耐食性、特に耐ハロゲン(C l等)性はある程度向上するものの、耐硫化性についてはA gとあまり変わらず十分な耐食性が得られない等の
15 問題がある。

本発明の目的は、高い反射率を維持しながら、耐食性、特に、耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性が改善されたA g合金からなる薄膜形成用のスパッタリングターゲット材および該スパッタリングターゲット材を用いて形成された薄膜
20 を提供することである。

発明の開示

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、今回、A gに、特定少量のI n、S n、Z nの少なくとも1種と、特定少量のA u、P d、
25 P tの少なくとも1種を添加して合金化すると、これら両金属成分が相乗的に作用して、A gがもつ高い反射率を維持しつつ、耐食性、特に、耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性が格段に向上したA g合金が得られること、さらにC uを

少量添加して合金化すると、耐食性、特に耐ハロゲン性、耐硫化性がより一層向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明は、A g に、0.1～2.0 mass%のI n、0.1～2.0 mass%のS n および0.1～2.0 mass%のZ n から選ばれる少なくとも1種の
5 金属成分(A)を合計で0.1～2.0 mass%と、0.1～0.9 mass%のA u、
0.1～4.9 mass%のP d および0.1～0.9 mass%のP t から選ばれる
少なくとも1種の金属成分(B)を合計で0.1～4.9 mass%含有せしめて
なり、金属成分(A)と金属成分(B)の合計含有量が0.2～5.0 mass%で
あるA g 合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する高耐食性
10 薄膜形成用スパッタリングターゲット材を提供するものである。

本発明は、また、A g に、0.05～2.0 mass%のI n、0.05～2.0 mass%のS n および0.05～2.0 mass%のZ n から選ばれる少なくとも1種の
金属成分(A)を合計で0.05～2.0 mass%と、0.1～0.9 mass%
のA u、0.1～4.9 mass%のP d および0.1～0.9 mass%のP t から
15 選ばれる少なくとも1種の金属成分(B)を合計で0.1～4.9 mass%と、
C u を0.05～2.0 mass%含有せしめてなり、金属成分(A)と金属成分
(B)とC u の合計含有量が0.2～5.0 mass%であるA g 合金より構成され
ていることを特徴とする高反射率を有する高耐食性薄膜形成用スパッタリング
ターゲット材を提供するものである。

20 本発明は、さらに、A g に、0.1～2.0 mass%のI n、0.1～2.0 mass%
のS n および0.1～2.0 mass%のZ n から選ばれる少なくとも1種の金属成
分(A)を合計で0.1～2.0 mass%と、0.1～0.9 mass%のA u、0.
1～4.9 mass%のP d および0.1～0.9 mass%のP t から選ばれる少な
くとも1種の金属成分(B)を合計で0.1～4.9 mass%含有せしめてなり、
25 金属成分(A)と金属成分(B)の合計含有量が0.2～5.0 mass%であるこ
とを特徴とするA g 合金の薄膜を提供するものである。

本発明は、また、A g に、0.05～2.0 mass%のI n、0.05～2.0

mass%のSnおよび0.05～2.0mass%のZnから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A)を合計で0.05～2.0mass%と、0.1～0.9mass%のAu、0.1～4.9mass%のPdおよび0.1～0.9mass%のPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分(B)を合計で0.1～4.9mass%と、
5 Cuを0.05～2.0mass%含有せしめてなり、金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計含有量が0.2～5.0mass%であることを特徴とするAg合金の薄膜を提供するものである。

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明のスパッタリングターゲット材は、Agをベースとし、これにIn、
10 SnおよびZnから選ばれる金属成分(A)と、Au、PdおよびPtから選ばれる金属成分(B)を添加し合金化してなるAg合金からなるものである。

上記金属成分(A)としては、In、Sn、Znをそれぞれ単独で使用する
ことができ、又は2種もしくは3種を併用してもよい。これら金属成分(A)
において、Inは0.1～2.0mass%、好ましくは0.1～1.5mass%、S
15 nは0.1～2.0mass%、好ましくは0.1～1.0mass%、そしてZnは0.1～2.0mass%、好ましくは0.1～1.5mass%の範囲内で使用され、本発明のAg合金は、これら金属成分(A)を合計で0.1～2.0mass%、好ましくは0.1～1.5mass%の範囲内で含有することができる。

上記金属成分(A)の含有量が0.1mass%未満では、十分な耐食性、特に耐
20 硫化性が得られず、また、2.0mass%を越えると、得られるAg合金から形成される薄膜の反射率が低下したり、電気抵抗が上昇する可能性がある。

また、上記金属成分(B)は、Au、Pd、Ptのそれぞれを単独で使用する
ことができ、又は2種もしくは3種を併用してもよい。これら金属成分(B)
において、Auは0.1～0.9mass%、好ましくは0.2～0.8mass%、
25 Pdは0.1～4.9mass%、好ましくは0.2～2.0mass%、そしてPtは0.1～0.9mass%、好ましくは0.2～0.8mass%の範囲内で使用され、本発明のAg合金は、これら金属成分(B)を合計で0.1～4.9mass%、

好ましくは0.2～0.9mass%の範囲内で含有することができる。

上記金属成分(B)の含有量が0.1mass%未満では、十分な耐食性、特に耐ハロゲン性、耐酸化性が得られない。他方、AuおよびPtの含有量が0.9mass%を越えると、得られるAg合金をパターニング性が要求される液晶等の
5 反射電極に使用する場合、ウェットエッチングでのパターニングの際にAu、Pt成分が溶け残り、パターニングした基板上に残渣物として付着し不具合を生ずる可能性がある。また、Pdの含有量が4.9mass%を越えると、得られるAg合金から形成される薄膜の反射率が低下する可能性がある。

Ag合金中の金属成分(A)と金属成分(B)の相対的比率は、特に制限さ
10 れるものではなく、各金属成分の上記含有量の範囲内で任意に変えることができる。

さらに、Ag合金中の金属成分(A)と金属成分(B)の合計含有量は0.2～5.0mass%、好ましくは0.3～2.0mass%の範囲内とすることができる。

15 金属成分(A)と金属成分(B)の合計含有量は0.2mass%未満では、十分な耐食性が得られず、逆に、5.0mass%を越えると、得られるAg合金から形成される薄膜の反射率が低下する可能性がある。

Ag合金は、例えば、Agに、上記の金属成分(A)(In、Sn、Zn)及び金属成分(B)(Au、Pd、Pt)を上記の量で添加し、ガス炉、高周
20 波溶解炉などの適当な金属溶解炉内で約1000～約1050℃の温度で熔融することにより製造することができる。溶解時の雰囲気は空気中で十分であるが、必要に応じ、不活性ガス雰囲気又は真空を使用してもよい。

原料として使用されるAg、金属成分(A)(In、Sn、Zn)及び金属成分(B)(Au、Pd、Pt)は、粒状、板状、塊状等の形態で市販されて
25 いるものを使用することができるが、通常、純度が99.9%以上、特に99.95%以上のものが好適である。

かくして、Ag中に、金属成分(A)及び金属成分(B)をそれぞれ前記の

割合で含有する A g 合金が得られる。この A g 合金から構成されるスパッタリングターゲット材は、A g が本来もつ高い反射率を維持しており、しかも、耐ハロゲン（特に C l）性、耐酸化性、耐硫化性などの耐食性が、従来の A g - M g 合金、A g - P d 合金、A g - A u 合金などに比べて、はるかに向上している。

なお、反射型 S T N 液晶表示や有機 E L 表示装置においては、その使用態様によっては、光反射性薄膜に対して導電性（通常、電気抵抗が $7 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $3 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）が要求され、また、反射電極として使用される場合には、スリット状等にパターニングする必要があるため、パターニング性が求められる。さらに、C D - R や D V D に代表される光ディスク媒体および反射型 S T N 液晶表示や有機 E L 表示装置においては、耐熱特性も要求される。本発明により提供されるスパッタリングターゲット材は、電気抵抗が低く、良好なパターニング性を示し、しかも耐熱性にも優れており、上記の如き要求特性を満足するものである。

したがって、本発明の上記 A g 合金から構成されるスパッタリングターゲット材は、高反射率が要求される C D - R や D V D に代表される光ディスク媒体の反射膜用として、また、反射型 S T N 液晶表示装置や有機 E L 表示装置などの光反射性薄膜の形成のために有利に使用することができる。

また、本発明において、A g に、前記の金属成分（A）（I n、S n、Z n）および金属成分（B）（A u、P d、P t）に加えて、さらに C u を添加し、前記と同様にして溶融合金化すると、A g がもつ高い反射率を維持しつつ、耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性などの耐食性がさらに一層向上し、しかも、電気抵抗が低く、パターニング性及び耐熱性に優れたスパッタリングターゲット材が得られることが見いだされた。

その際、金属成分（A）において、I n は 0.05 ~ 2.0 mass%、好ましくは 0.1 ~ 1.5 mass%、S n は 0.05 ~ 2.0 mass%、好ましくは 0.1 ~ 1.0 mass%、そして Z n は 0.05 ~ 2.0 mass%、好ましくは 0.1 ~ 1.

5 mass%の範囲内で使用され、形成されるCu添加Ag合金は、これら金属成分(A)を合計で0.05~2.0mass%、好ましくは0.1~1.5mass%の範囲内で含有することができる。

また、金属成分(B)は、前記と同様の割合で使用する事ができる。すな
5 わち、金属成分(B)において、Auは0.1~0.9mass%、好ましくは0.2~0.8mass%、Pdは0.1~4.9mass%、好ましくは0.2~2.0mass%、そしてPtは0.1~0.9mass%、好ましくは0.2~0.8mass%の範囲内で使用され、形成されるAg合金は、これら金属成分(B)を合計で0.1~4.9mass%、好ましくは0.2~0.9mass%の範囲内で含有するこ
10 とができる。

さらに、Cuは0.05~2.0mass%、好ましくは0.1~1.5mass%の範囲内で含有せしめることができる。

Cuの含有量が0.05mass%未満で且つ金属成分(A)との合計含有量が0.1mass%未満の場合には、十分な耐食性、特に耐硫化性が得られず、逆に、Cu
15 uの含有量が2.0mass%を越えると、耐熱性が要求される用途において熱の負荷によりCu成分が酸化して薄膜の短波長域での反射率が低下する可能性がある。

形成されるCu添加Ag合金は、上記金属成分(A)と金属成分(B)とCu
uを合計で0.2~5.0mass%、好ましくは0.5~2.0mass%の範囲内で
20 含有することができる。

さらに、Cu添加Ag合金中の金属成分(A)と金属成分(B)とCuの相対的比率は、特に制限されるものではなく、各金属成分の上記添加量範囲内で任意に変えることができる。

本発明のAg合金から構成されるスパッタリングターゲット材からの反射膜
25 の形成は、それ自体既知のスパッタリング法、例えば、高周波(RF)スパッタリング法、直流(DC)スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法等により行なうことができる。

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

実施例

実施例 1-1～1-7、比較例 1-1～1-6 および従来例 1-1～1-2
Ag に、金属成分 (A) (In、Sn、Zn)、金属成分 (B) (Au、Pd、Pt) 及び場合により Cu を加え、ガス炉内で約 1050℃ の温度に加熱
5 して溶融した後、鋳型で鋳造し、加工して、下記表 1 に示す組成のスパッタリ
ングターゲット材を作製した。

表 1

	試料No.	組成
実施例	1-1	Ag-1mass%In-0.7mass%Pd
	1-2	Ag-1mass%Zn-0.5mass%Au
	1-3	Ag-0.8mass%Sn-0.6mass%Au-0.2mass%Pd
	1-4	Ag-0.5mass%In-0.6mass%Au-0.2mass%Pt
	1-5	Ag-0.8mass%In-0.5mass%Au-0.5mass%Cu
	1-6	Ag-0.7mass%Sn-0.7mass%Pt
	1-7	Ag-0.3mass%In-0.7mass%Pd
比較例	1-1	Ag-0.01mass%Zn-0.01mass%Au-0.1mass%Cu
	1-2	Ag-2mass%In-4mass%Pd
	1-3	Ag-1mass%Au
	1-4	Ag-1mass%Pd
	1-5	Ag-1mass%Au-1mass%Ti
	1-6	Ag-1mass%Sn
従来例	1-1	Ag
	1-2	Ag-0.9mass%Pd-1mass%Cu

10

このスパッタリングターゲット材を用い、RF スパッタリング法により、ガラス基板上に厚さが約 200 nm の表 1 に示す組成と同じ組成の薄膜を得た。

得られた薄膜が付着したガラス基板を大気中に暴露して耐酸化性を試験した。
また、薄膜が付着した別のガラス基板をそれぞれ 10% 食塩 (NaCl) 水溶
15 液中及び 0.01% 硫化ナトリウム (Na₂S) 水溶液中に浸漬して耐ハロゲン
(塩素) 性及び耐硫化性を試験した。各試験において、所定時間後の薄膜の状
態を目視で評価した。その結果を下記表 2 に示す。

表 2

		耐候性試験結果				耐硫化性試験結果			
		大気暴露試験(大気中放置)		浸漬試験(10%NaCl水溶液)		浸漬試験(0.01%Na ₂ S水溶液)			
		暴露時間		浸漬時間		浸漬時間			
		24Hr	10Hr	24Hr	3min	10min	30min		
実施例	試料No								
	1-1	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色		
	1-2	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色		
	1-3	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色		
	1-4	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色		
	1-5	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色		
	1-6	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色		
比較例	1-7	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色		
	1-1	薄茶に変色	黄色に変色	黄色に変色	茶色	黒紫色	黒紫色		
	1-2	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色		
	1-3	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	茶色に変色	濃茶色に変色		
	1-4	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	茶色に変色	濃茶色に変色		
	1-5	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	茶色に変色	濃茶色に変色		
	1-6	薄茶に変色	黄色に変色	黄色に変色	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色		
従来例	1-1	薄茶(一部に濃茶)に変色	黄色に変色	黄色に変色	茶色	黒紫色	黒紫色		
	1-2	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	茶色に変色	濃茶色に変色		

表2の結果から明らかなように、実施例1-1～1-7の薄膜は大気暴露試験および10%NaCl水溶液への浸漬試験では変化が見られなかった。一方、比較例1-1および比較例1-6および従来例1-1の薄膜は変色が起こっていた。

また、耐硫化性試験において、実施例1-1～1-7の薄膜と比較例1-1、比較例1-3～1-5および従来例1-1～1-2の薄膜を比較すると、実施例の薄膜は、比較例および従来例の薄膜に比べて変色の進み具合が遅くなっており、耐硫化性が向上していることがわかる。比較例1-5によれば、本発明の金属成分(A)の代わりに、Tiのような遷移金属を使用しても、得られるAg合金の耐硫化性は向上しないことがわかる。

さらに、得られた薄膜の500～700nmの波長域における光の反射率(垂直入射光)を測定すると、実施例1-1～1-7の薄膜の反射率はいずれも90%以上であったが、比較例1-2の薄膜の反射率は80～90%であり、反射率が低かった。

以上の結果から、本発明のAg合金は、高い反射率を有しながら、耐食性が向上していることがわかる。

さらに、上記で得られた本発明の実施例1-1～1-7のAg合金および比較例1-2のAg合金の板材の電気抵抗を測定した。その結果を下記表3に示す。

表3

	試料No.	電気比抵抗, $\rho / \mu \Omega \cdot \text{cm}$
実施例	1-1	2.5
	1-2	2.0
	1-3	4.8
	1-4	3.2
	1-5	2.9
	1-6	6.4
	1-7	2.3
比較例	1-2	7.9

表3から明らかなように、本発明によるAg合金は、いずれも、電気抵抗が $7 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。一方、比較例1-2で示すように、金属成分(A)と金属成分(B)の合計含有量が多いAg合金は電気抵抗が $7 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ より大きくなる。

- DVD-RやCD-Rでは、記録層として特開平11-321110号公報や特開2000-43420公報等に記載されているように、円盤状の基板の上にハロゲン元素(Cl, Br, I等)が含まれている色素化合物が塗布され、さらに反射層と保護層が設けられる。これらの色素化合物に含まれているハロゲンイオンがAgに付着した場合、Agは変色する。例えば、色素が分解し色素中のハロゲンイオンがAg反射膜に付着した場合、ハロゲンイオンと反応し変色し反射率が低下する。そのため、DVD-RやCD-R等のように色素が使用される分野で使用されるAg合金に対しては、耐ハロゲン性が要求される。このようなハロゲンイオンとの反応性を調査するため、表4に示す組成のAg合金の板材を前記と同様にした作製し、表5に示す各種試験液に浸漬し色差計による変色の度合を調査した。
- Agはハロゲンイオンと反応すると黄色に変色するので、黄色の度合を比較し耐食性の評価を行った。その結果を表5に示す。

表4

	試料No	組成
実施例	2-1	Ag-1mass%In-0.7mass%Pd
	2-2	Ag-1mass%Sn-0.8mass%Au
	2-3	Ag-0.8mass%Zn-0.8mass%Au
比較例	2-1	Ag-0.01mass%Zn-0.01mass%Au-0.1mass%Cu
	2-2	Ag-1mass%Au
	2-3	Ag-1mass%Sn
	2-4	Ag-1mass%Ti-1mass%Au
	2-5	Ag-1mass%Mg-1mass%Au
従来例	2-1	Ag
	2-2	Ag-0.9mass%Pd-1mass%Cu
	2-3	Ag-1mass%Mg

表5

	試験溶液	10%塩素酸ナトリウム水溶液	10%ヨウ化カリウム水溶液
	浸漬時間	380時間	24時間
	試料No	色差b(=+黄色/-青色)	色差b(=+黄色/-青色)
実施例	2-1	0.45	0.03
	2-2	0.80	0.52
	2-3	0.41	0.65
比較例	2-1	4.80	8.53
	2-2	1.65	1.31
	2-3	2.89	4.19
	2-4	1.85	1.56
	2-5	2.03	1.87
従来例	2-1	4.78	8.80
	2-2	2.19	2.44
	2-3	3.65	5.00

表5における色差bは+側ほど黄色が強く、-側ほど青色が強いことを示す。表5からわかるように、実施例2-1～2-3のAg合金の板材は色差bの値が1を越えておらず、黄色への変色が少なく、塩素イオンやヨウ素イオンとの反応性が低く耐ハロゲン性に優れていることがわかる。

他方、比較例2-1のように、Zn、AuおよびCuの添加量が少ない場合には変色が起こりやすく、比較例2-2～2-3のように二元系の場合には、ある程度の変色抑制効果は認められるが、実施例のような三元の場合と比較すると十分な効果が得られないことがわかる。また、三元系でも、比較例2-4のように、本発明による金属成分(A)であるところのIn、Sn、Zn以外のTiのような遷移金属やMgのような元素が添加されている場合には、本発明のような相乗効果は得られない。さらに、従来例は実施例と比較して色差b値が大きく、変色しやすいことがわかる。

また、Ag合金を液晶関係や有機EL、DVD、DVD-RWやDVD-RAM等における反射膜に使用する場合、使用条件によっては高温に曝される場合がある。例えば、純銀の薄膜は200℃以上の温度に曝された場合、膜の凝集等を起こし白く濁り反射率が落ちることがある。そのため、これらの用途では熱に対する膜の安定性が求められる。

そこで、本発明のAg合金の熱的安定性を調査するために、下記表6に示す組成のAg合金を作製し、それをガラス基板上にRFスパッタリング法で膜厚150nmとなるように成膜し、その膜の熱的安定性を調査した。

表6

	試料No	組成
実施例	3-1	Ag-1.0mass%In-0.7mass%Pd
	3-2	Ag-0.8mass%Sn-0.6mass%Au-0.2mass%Pd
	3-3	Ag-1.0mass%Zn-0.8mass%Au
	3-4	Ag-0.2mass%Zn-0.5mass%Au
	3-5	Ag-0.2mass%Zn-0.6mass%Pd
	3-6	Ag-0.3mass%In-0.7mass%Pd
比較例	3-1	Ag-0.5mass%Au
	3-2	Ag-0.2mass%Zn-0.6mass%Au-4.0mass%Cu
従来例	3-1	Ag
	3-2	Ag-0.9mass%Pd-1mass%Cu

調査方法として、試験前の反射率を測定後、大気中で250℃、1時間熱処理して、再度反射率を測定し、反射率の変化率を下記計算式により算出した。

$$\text{変化率(\%)} = \text{試験後の反射率} / \text{試験前の反射率} \times 100$$

表7にその結果を示す。

表 7

	試料No	変化率(%)		
		試験前	試験後	
			測定波長 400nm	測定波長 700nm
実施例	3-1	100	94	100
	3-2	100	97	100
	3-3	100	97	99
	3-4	100	97	100
	3-5	100	98	100
	3-6	100	97	100
比較例	3-1	100	92	100
	3-2	100	87	98
従来例	3-1	100	84	99
	3-2	100	90	100

表 7 の結果から、測定波長 700nm では、各試料とも殆ど変化がみられないが、測定波長 400nm の場合には、実施例 3-1 ～ 3-6 の薄膜は変化率が 94% 以上であり、熱的安定性に優れていることがわかる。一方、比較例 3-2 の薄膜および従来例 3-1 の Ag 膜は測定波長 400nm における変化率が 90% 以下である。比較例 3-1 および従来例 3-2 の膜は、90% 以上であるが、実施例 3-1 ～ 3-6 と比較して低い。

また、実施例 3-4 と比較例 3-1 とを比較すると、Zn を含有する実施例 3-4 の薄膜は、変化率が 98% であって熱的に極めて安定であるのに対し、Zn が添加されていない比較例 3-1 の薄膜は、変化率が 92% であり、本発明による Au と Zn の組合せの添加により熱的安定性が向上することがわかる。

Ag 合金を液晶のような半透過・反射電極膜に使用する場合には、配線用のためにウェットエッチングによるパターンニング特性が求められる。そこで、下記表 8 に示す組成の Ag 合金を作製し、ウェットエッチングによるパターンニングを行い、その特性を調査した。ウェットエッチングには、磷酸+硝酸+酢酸+水の混合溶液を使用した。その結果を表 9 に示す。

表 8

	試料No	組成
実施例	4-1	Ag-0.8mass%In-0.3mass%Pt
	4-2	Ag-1.0mass%Zn-0.5mass%Au
	4-3	Ag-1.0mass%Zn-2.0mass%Pd
比較例	4-1	Ag-0.8mass%Sn-2.0mass%Au
	4-2	Ag-0.8mass%Sn-2.0mass%Pt

表 9

	試料No	評価	備考
実施例	4-1	○	良好
	4-2	○	良好
	4-3	○	良好
比較例	4-1	×	残渣有
	4-2	×	残渣有

5

評価基準 ○：基板に残渣の付着なし

×：基板に残渣の付着あり

表 9 からわかるように、実施例 4-1～4-3 では良好な結果が得られたが、比較例 4-1～4-2 では、エッチング後、残渣物（Au，Pt）が一部溶け残り基板に付着

10 していた。残渣物が多いとパターンニング性が悪くなる。

請求の範囲

1. Agに、0.1～2.0mass%のIn、0.1～2.0mass%のSnおよび0.1～2.0mass%のZnから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A)を合計で0.1～2.0mass%と、0.1～0.9mass%のAu、0.1～4.9mass%のPdおよび0.1～0.9mass%のPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分(B)を合計で0.1～4.9mass%含有せしめてなり、金属成分(A)と金属成分(B)の合計含有量が0.2～5.0mass%であるAg合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する高耐食性薄膜形成用スパッタリングターゲット材。
- 10 2. Agに、0.05～2.0mass%のIn、0.05～2.0mass%のSnおよび0.05～2.0mass%のZnから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A)を合計で0.05～2.0mass%と、0.1～0.9mass%のAu、0.1～4.9mass%のPdおよび0.1～0.9mass%のPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分
- 15 (B)を合計で0.1～4.9mass%と、Cuを0.05～2.0mass%含有せしめてなり、金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計含有量が0.2～5.0mass%であるAg合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する高耐食性薄膜形成用スパッタリングターゲット材。
- 20 3. 金属成分(A)が、0.1～1.5mass%のIn、0.1～1.0mass%のSnおよび0.1～1.5mass%のZnから選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1または2項に記載のスパッタリングターゲット材。
4. 金属成分(A)の合計含有量が0.1～1.5mass%である請求の範囲第1または2項に記載のスパッタリングターゲット材。
- 25 5. 金属成分(B)が、0.2～0.8mass%のAu、0.2～2.0mass%のP

d および 0.2～0.8 mass% の Pt から選ばれる少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 または 2 項に記載のスパッタリングターゲット材。

6. 金属成分 (B) の合計含有量が 0.2～0.9 mass% である請求の範囲第 1 または 2 項に記載のスパッタリングターゲット材。

7. 金属成分 (A) と金属成分 (B) の合計含有量が 0.3～2.0 mass% である請求の範囲第 1 項に記載のスパッタリングターゲット材。

10 8. Cu の含有量が 0.1～1.5 mass% である請求の範囲第 2 項に記載のスパッタリングターゲット材。

9. 金属成分 (A) と金属成分 (B) と Cu の合計含有量が 0.5～2.0 mass% である請求の範囲第 2 項に記載のスパッタリングターゲット材。

15

10. Ag に、0.1～2.0 mass% の In、0.1～2.0 mass% の Sn および 0.1～2.0 mass% の Zn から選ばれる少なくとも 1 種の金属成分 (A) を合計で 0.1～2.0 mass% と、0.1～0.9 mass% の Au、0.1～4.9 mass% の Pd および 0.1～0.9 mass% の Pt から選ばれる少なくとも 1 種の金属成分 (B) を合計で 0.1～4.9 mass% 含有せしめてなり、金属成分 (A) と金属成分 (B) の合計含有量が 0.2～5.0 mass% であることを特徴とする Ag 合金の薄膜。

11. Ag に、0.05～2.0 mass% の In、0.05～2.0 mass% の Sn および 0.05～2.0 mass% の Zn から選ばれる少なくとも 1 種の金属成分 (A) を合計で 0.05～2.0 mass% と、0.1～0.9 mass% の Au、0.1～4.9 mass% の Pd および 0.1～0.9 mass% の Pt から選ばれる少なくとも 1 種の金属成分 (B) を合計で 0.1～4.9 mass% と、Cu を 0.05～2.0 mass% 含有せしめ

てなり、金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計含有量が0.2～5.0mass%であることを特徴とするAg合金の薄膜。

12. 金属成分(A)が、0.1～1.5mass%のIn、0.1～1.0mass%のSn
5 および0.1～1.5mass%のZnから選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第10または11項に記載の薄膜。

13. 金属成分(A)の合計含有量が0.1～1.5mass%である請求の範囲第10
または11項に記載の薄膜。

10

14. 金属成分(B)が、0.2～0.8mass%のAu、0.2～2.0mass%のPd
dおよび0.2～0.8mass%のPtから選ばれる少なくとも1種である請求の範囲
第10または11項に記載の薄膜。

15 15. 金属成分(B)の合計含有量が0.2～0.9mass%である請求の範囲第10
または11項に記載の薄膜。

16. 金属成分(A)と金属成分(B)の合計含有量が0.3～2.0mass%である
請求の範囲第10項に記載の薄膜。

20

17. Cuの含有量が0.1～1.5mass%である請求の範囲第11項に記載の薄膜。

18. 金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計含有量が0.5～2.0mass%
である請求の範囲第11項に記載の薄膜。

25

19. 請求の範囲第10または11項に記載の薄膜よりなる光ディスク媒体。

20. 請求の範囲第10または11項に記載の薄膜を用いてなる反射型STN液晶表示または有機EL表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C14/34, 14/14, C22C5/06, G11B7/26, G09F9/30, H05B33/10, 33/14, 33/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C14/00-14/58, C22C5/06, G11B7/26, G09F9/30, H05B33/10, 33/14, 33/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L[(C23C-014/14 or C23C-014/34) and C22C-005/06]
JOIS[(Ag+Gin)*(In+Injiumu+Sn+Suzu+Zn+Aen)*(Au+Kin+Pd+Parajiumu+Pt+Hakkin)*(Hansha+Taishoku)] (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2001-357559 A (Kobe Steel, Ltd.), 26 December, 2001 (26.12.01), Claims 1, 3 to 5; Par. Nos. [0001] to [0006], [0014] (Family: none)	1-19
A	JP 11-25515 A (Kao Corp.), 29 January, 1999 (29.01.99), Claims 2, 3; Par. Nos. [0001] to [0010] (Family: none)	1-20
A	JP 10-177742 A (Kao Corp.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claims 1, 2; Par. Nos. [0001] to [0010] (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 June, 2002 (11.06.02)

Date of mailing of the international search report
25 June, 2002 (25.06.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02466

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-109943 A (Furuya Metal Co., Ltd.), 18 April, 2000 (18.04.00), Full specification (Family: none)	1-20
A	JP 9-111380 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), Full specification (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C23C14/34, 14/14, C22C5/06, G11B7/26, G09F9/30, H05B33/10, 33/14, 33/24		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C23C14/00-14/58, C22C5/06, G11B7/26, G09F9/30, H05B33/10, 33/14, 33/24		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L [(C23C-014/14 or C23C-014/34) and C22C-005/06] JOIS [(Ag+銀)*(In+インジウム+Sn+錫+Zn+亜鉛)*(Au+金+Pd+パラジウム+Pt+白金)* (反射+耐食)]		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2001-357559 A (株式会社神戸製鋼所) 2001. 12. 26, 請求項1, 3-5, 段落番号1-6, 14 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 11-25515 A (花王株式会社) 1999. 01. 29, 請求項2, 3, 段落番号1-10 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 10-177742 A (花王株式会社) 1998. 06. 30, 請求項1, 2, 段落番号1-10	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11. 06. 02		国際調査報告の発送日 25.06.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 瀬良 聡機 4G 9046 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	(ファミリーなし)	
A	JP 2000-109943 A (株式会社フルヤ金属) 2000. 04. 18, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 9-111380 A (日新製鋼株式会社) 1997. 04. 28, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-20